

JP-B-2727506

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

1. {R' a(CeLa1-b) 1-a) x (Fe1-zCoz)100-x-y-wByMw (However, except for Ce and La, the rare earth elements which include Y at least one sort of R')
 $5.5 < x < 10$, $2 < y < 15$, $0 < z < 0.7$, $0 < w < 10$, $0.80 < a < 1.00$, $0 < b < 1$, and M are a permanent magnet which consists of at least one sort of Ti, V, and Cr, and consists of a mixed phase of a microcrystal phase, or a microcrystal and an amorphous phase.
2. Permanent magnet of application for patent which is ribbon gestalt given in the 1st term of range.
3. The 1st term of Patent Law manufactured by annealing of high-speed quenching and after that, or permanent magnet given in the 2nd term.
4. Permanent magnet which carried out powder compacting of powder of said presentation and organization in permanent magnet of application for patent given in the 1st term of range.
5. Permanent magnet which carried out after [grinding] powder compacting of ribbon of said presentation and organization in permanent magnet of application for patent given in the 1st term of range.
6. Permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of range of application for patent in which 95% or more magnetization is possible in low magnetic field of about 20 kOe(s) to the 5th term.
7. Permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of range of application for patent whose x is $6 < x < 10$ to the 6th term.
8. Permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of range of application for patent whose y is $4 < y < 12$ and whose w is $2 < w < 10$ to the 7th term.
9. Permanent magnet given in any 1 term from the 1st term of range of application for patent whose coercive force (iHc) is 7 or more kOes to the 8th term.
10. The permanent magnet of an application for patent given in the 7th

term of the range with which it is magnets other than a bond magnet, and maximum energy product (BH) max exceeds 8MG0e(s).

11. {R' a(Ceblal-b) 1-a} x (Fe1-zCoz)100-x-y-wByMw (However, except for Ce and La, the rare earth elements which include Y at least one sort of R') $5.5 \leq x < 10$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 \leq w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, and M are the permanent magnet which used as the bond magnet the powder which consists of at least one sort of Ti, V, and Cr, and consists of a mixed phase of a microcrystal phase, or a microcrystal and an amorphous phase.

12. {R' a(Ceblal-b) 1-a} x (Fe1-zCoz)100-x-y-wByMw (However, except for Ce and La, the rare earth elements which include Y at least one sort of R') $5.5 \leq x < 10$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 \leq w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, and M are the manufacture approach of the permanent magnet which anneals the alloy molten metal which consists of at least one sort of Ti, V, and Cr after high-speed quenching in a 300-900-degree C temperature requirement.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention obtains the homogeneous and stable magnet engine performance by considering as the magnet which has the magnet property which was excellent by carrying out the rapid solidification of the alloy molten metal of a Fe-R-B system (R is the same the following which is the rare earth elements containing Y), and a Fe-Co-R-B system about the aperiodic compass used for various electrical machinery and apparatus etc. especially the quenching magnet of the alloy system containing rare earth elements, and its process, and annealing the magnet after rapid solidification under specific conditions further.

In addition, in this specification, at least one sort and R' show at least one sort in the rare earth elements in which R includes Y except for Ce and La as a claim among the rare earth elements in which R includes Y.

[Description of the Prior Art]

Although the thing of 32MGOe is mass-produced as an energy product with the Sm-Co system magnet by powder-metallurgy processing as a rare earth magnet which has high performance, Sm and Co have the fault that a raw material price is high. Rare earth elements with a small atomic weight, for example, a cerium and a praseodymium, and neodymium are in abundance rather than samarium in rare earth, and a price is cheap. Moreover, Fe is cheap.

Then, a Nd-Fe-B system magnet is developed in recent years, and what a sintered magnet depends on a high-speed quenching method by JP, 60-9852, A again is described by JP, 59-46008, A.

Although the powder metallurgy process of the conventional Sm-Co system is applicable, since it had the process which impalpable-powderizes the Nd-Fe system alloy ingot which is easy to oxidize to about 2-10 micrometers with the magnet by the sintering process, handling carried out in difficulty and was, and since a thing or a powder metallurgy process had many routing counters (a dissolution -> casting -> ingot coarse-grinding -> pulverizing -> press -> sintering -> magnet), it had the field in which the description of using a cheap raw material cannot be employed efficiently.

On the other hand, with the magnet by the high-speed quenching method, a process is simplified (dissolution -> high-speed quenching -> coarse grinding -> cold pressing (press between **) -> magnet), and there is an advantage of not needing an impalpable powder chemically-modified degree. However, in order to make the magnet by the high-speed quenching method with an industrial ingredient, much more raise in coercive force, the formation of a high energy product, low-cost-izing, amelioration of a magnetization property, etc. were desired.

For the temperature coefficient of the coercive force (iHc) of a rare earth-iron-boron permanent magnet ingredient, the trouble that it is high 4 or more times in $0.6 - 0.7\% / [\text{degree C and }]$ is ***** to coercive force being sharp to temperature in many properties of a rare earth-iron-boron permanent magnet, and the temperature coefficient of the coercive force (iHc) of a rare earth cobalt permanent magnet being $0.15\% / \text{degree C}$. Therefore, the rare earth-iron-boron permanent magnet ingredient had large risk of demagnetizing in connection with a temperature rise, and it was obliged to the limited design on a magnetic

circuit. Furthermore, as a permanent magnet for components in the engine room of the automobile used in a tropical area, for example, it was unusable. It is known conventionally that a rare earth-iron-boron permanent magnet ingredient has a practical problem in the place where the temperature coefficient of coercive force is large, and an appearance of a magnet with the large absolute value of coercive force was desired (1986 a Nikkei new material, 4 -28 (No. 9) the 80th page). What the presentation of JP, 60-9852, A which proposes making a R-B-Fe alloy possess high coercive force H_c and a high energy product with a melt quenching method becomes from Remainder Fe R(Nd, Pr) = 10% or more of rare earth elements and B= 0.5 to 10% is indicated by the claim. Many proposals (JP, 59-89401, A, No. 141901 [57 to] official report) for the magnet property which was conventionally excellent in the R-B-Fe alloy being explained to be what is depended on a Nd₂Fe₁₄B-phase compound, therefore improving a magnet property are based on the experiment of the alloy of B= 5 - 8% near the presentation applicable to this compound (i.e., R= 12 - 17%) of range. Since rare earth elements are expensive, to reduce the content is desired, but if there is a problem that coercive force H_c will deteriorate rapidly if the content of rare earth elements becomes less than 12% and it becomes R= 10% in JP, 60-9852, A, it is shown that H_c is set to 6 or less kOes. That is, although there was a fact that coercive force H_c deteriorates when the content of rare earth elements became less than 12% in the R-B-Fe system alloy, the method of designing a presentation and an organization so that degradation of coercive force H_c may be prevented in this presentation range was not learned conventionally.

In a sintering process and a high-speed quenching method, although the Nd₂Fe₁₄B compound is used fundamentally, as shown in the 55th volume of application physics, and the No. 2 (1986) page 121, the above-mentioned magnet is a magnet of the type with which not only the difference in a mere process but both magnets completely differed from a viewpoint of an alloy organization and coercive force developmental mechanics. That is, if the diameter of crystal grain is about 10 micrometers and a sintered magnet is said with the conventional Sm-Co system magnet, it will be a new chestnut ESHON mold like the SmCo₅ mold magnet with which the karyogenesis of a reverse magnetic domain determines coercive force, and, on the other hand, a high-speed quenching magnet will be a pinning mold magnet like the Sm₂Co₁₇ mold magnet as which pinning of a magnetic domain wall determines coercive force by the very detailed organization where the amorphous phase enclosed the 0.01-1-micrometer very fine particle. So, it needed to inquire in consideration of coercive force

developmental mechanics differing enough as a view of approach to both the magnets for the improvement in a property.

[Means for Solving the Problem]

As a result of examining that this invention adds various elements to a Fe(Co)-R-B system with a balanced phase comparatively easily paying attention to a non-balancing phase to a producible high-speed quenching method, it finds out that the aperiodic compass which showed high HcJ and a high energy product even if R content was the presentation field of under 10 atom % and was isotropy, and was suitable for practical use with addition of Ti, V, and Cr can be offered. This invention is obtained with a high-speed quenching method, and cannot be realized in a sintering process.

Furthermore, this invention offers a magnet alloy with good magnetization property and corrosion resistance by carrying out high-speed quenching using alloying elements, such as Ti, V, and Cr. Moreover, this invention offers the approach for obtaining the engine performance of that magnet to stability further.

That is, this invention is x (CeLa1-b). (Fe1-zCoz) 100-x-y-wByMw (However, except for Ce and La, the rare earth elements which include Y at least one sort of R') $5.5 \leq x < 10$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 \leq w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, and M are in the permanent magnet which consists of at least one sort of Ti, V, and Cr, and consists of a mixed phase of a microcrystal phase, or a microcrystal and an amorphous phase.

The magnet of this invention carries out cooling coagulation of the alloy molten metal of the system which consists of Fe-R-B and Fe-Co-R-B of the aforementioned presentation with the so-called melt quenching method at high speed. Although this melt quenching method is an approach of injecting a molten metal from a nozzle, carrying out rapid solidification at high speed, and obtaining a ribbon-like ingredient and a disc method, the single rolling method (the piece rolling method), the congruence rolling method, etc. are shown in the front face of the metal body of revolution cooled by water cooling etc., in this invention, the piece rolling method, i.e., the method of injecting a molten metal on one peripheral surface of a roll kneader, is the most suitable. When obtaining the magnet of this invention by the piece rolling method, as for the peripheral velocity of a water-cooled roll kneader, it is desirable to consider as within the limits of 2 m/sec - 100 m/sec. The reason is that coercive force H_c becomes low also in any in the case of exceeding 100 m/sec when roll peripheral velocity is less than 2 m/sec. In order to obtain high coercive force and a high energy product, it is desirable to make roll peripheral velocity into 5 - 40 m/sec. Thus, by

carrying out the rapid solidification of the alloy molten metal of said presentation by the piece rolling method in the roll peripheral velocity 2 - 100 m/sec, coercive force H_c is acquired [Magnetization sigma] for the magnet of 65 - 150 emu/gr up to about 20000 Oe. Thus, if direct rapid solidification is carried out from a molten metal, the organization of an amorphous substance or a very detailed crystalline substance will be obtained, and the magnet in which the magnet property was excellent as mentioned above as a result will be obtained.

Although the organization after quenching changes with quenching conditions, and it consists of amorphous, a microcrystal, or its mixed organization, the microcrystal or the organization which becomes amorphous from a microcrystal, and size can be controlled further, and a higher high property is acquired by annealing. As a microcrystal phase, when at least 50 less than 0.01-3-micrometer% or more is the magnitude of less than 0.01-1 micrometer within the limits preferably, a high property is acquired. A quantity property is acquired when consisting of an organization which does not contain an amorphous phase.

The magnet by which rapid solidification was carried out is annealed in an inert atmosphere or a vacuum with a melt quenching method in a 300-900-degree C temperature requirement for 0.001 to 50 hours. By performing such annealing heat treatment, the property which many properties become less sensitive and was stabilized is easily acquired by quenching conditions with the quenching magnet of the target component by this invention. When there is no annealing temperature and, as for the effectiveness of annealing, it exceeds 900 degrees C at less than 300 degrees C here, coercive force H_c declines rapidly. Moreover, even if the effectiveness of annealing does not have annealing time amount in less than 0.001 hours and it exceeds 50 hours, more than it, a property's does not improve but only becomes disadvantageous economically. Therefore, annealing conditions were specified as mentioned above. Moreover, a magnet property can be raised by performing processing among a magnetic field during the above-mentioned annealing. In addition, the existence region of gamma-Fe exists in low temperature from Ti and V addition system, and, as for a Cr addition system Fe radical alloy, needs the accurate temperature control in a heat treating furnace by heat treatment for acquiring a high property. The magnet of the shape of an acquired ribbon can be preferably ground in particle size of 30-500 micrometers, and can be made with the bulk object magnet of high density by pressing between cold pressing or **.

If the permanent magnet furthermore applied to this invention is required, after it will annealing-process and it will grind further the

ribbon or powder obtained, the powder joining-together method, i.e., the melt quenching method, other than a melt quenching method, it can join together by resin etc. and it can be used as a BONDIDDO magnet. The magnet of the shape of a ribbon acquired by the conventional high-speed quenching method or the magnet which made it with the bulk object after grinding, and the BONDIDDO magnet are known as shown in JP, 59-211549, A. However, a magnet in which the magnetization magnetic field which also attains to more than 40kOe in order to make it magnetize to saturation magnetization as shown in J.A.P60 (10) vol 15 (1986) 3685 page is required for the conventional magnet, and saturation magnetization is possible at 15-20kOe which is the usual electromagnet was desired. As the magnet alloy which made Ti in this invention, V, etc. contain is shown in drawing 1, it has the advantage that it can sufficiently magnetize by 15-20kOe, therefore the property after magnetization by 15-20kOe is improved sharply.

In addition, for the example of the magnet of this invention, and an axis of abscissa, a magnetization magnetic field (kOe) and an axis of ordinate are [inside of drawing, and Fe-13.5Nb-5B / the example of the conventional magnet, and Fe-9.5Nd-8B-4Ti] Br (Hex). - It is the ratio of the residual magnetization to the magnetization magnetic field of Br(40k)-40kOe to residual magnetization - in a certain magnetization magnetic field.

Next, if the reason for component limitation in this invention is explained, there is an inclination for coercive force H_c to decline [the value of the amount x of rare earth elements] less than by 5.5, and the value of magnetization will become small if the value of x exceeds 20. Moreover, since the maximum energy product fell when the sum total of compound addition of Ce and La was added exceeding 20%, it was referred to as $0.80 < a < 1.00$. Moreover, it is better to press it down to 20% or less of x , since Sm metal also reduces an anisotropy-ized constant. The value of the amount y of B has small coercive force H_c at less than two, and Br falls or more by 15. Although the magnetic engine performance improves in permuting Fe by Co and curie temperature is also improved, if the amount z of permutations exceeds 0.7, the fall of coercive force will be imitated, and it is **.

If the amount w of at least one sort of M elements of Ti, V, and Cr exceeds 10, a rapid reduction of magnetization will be imitated, and it is **. Moreover, in order to raise corrosion resistance, one or more is [0.5 or more] more preferably good [for the increment in H_c , 0.1 or more w is desirable, and]. When two or more sort compound addition of the M element is carried out, the improvement effectiveness in coercive

force iH_c is larger than the case of independent addition. In addition, the addition upper limit in compound addition is 10%.

Even if it permutes 50% or less of B by Si, C, Ga, aluminum, P, N, Ce, S, etc., it has the same effectiveness as a B independent.

Less than two to 15 range and z do not need to include the range of 0-0.7, and w does not need to include 0, but y needs to be taken as the range of -10, in addition -- as the desirable field for acquiring high coercive force -- x -- 12-20 -- desirable -- 12-15y -- two to less than 15 -- more -- desirable -- 4-12 -- the range of zero to 0.6 and w of 4-10z is 2-10 still more preferably more preferably than 0.1-10 more preferably than 0-0.7.

Moreover, the desirable field of x for obtaining a high energy product with isotropy is more desirable than less than 12, in 4-12, and a pan, the range of 4-10 and z do not contain zero to 0.6, and w does not contain 0 preferably [it is more desirable than two to less than 15, and], more preferably than 0-0.7, but the range of less than 10 and y is 2-10 more preferably than -10.

moreover, a desirable field for a magnetization property to obtain a high energy product well with isotropy -- x -- six to less than 10, and y -- two to less than 15 -- desirable -- 4-12 -- further -- desirable -- the range of 4-10, and z -- zero to 0.7 -- the range of zero to 0.6 and w is 2-10 excluding 0 more preferably than -10 more preferably.

in order [moreover,] to obtain a high energy product by the anisotropy -- a desirable field -- x -- 6-12 -- desirable -- six to less than 10, and y -- two to less than 15 -- desirable -- 4-12 -- still more preferably, 4-10z do not contain zero to 0.6, and w does not contain 0 more preferably than 0-0.7, but it is the range of 2-10 more preferably than -10.

[Function]

An operation of M addition is shown in Fig. 2 . Maximum energy product (BH) max obtained by hot pressing as shown in the coercive force iH_c and the example 2 of a ribbon thin band which were acquired by the approach as shown in an example 1 is shown in drawing.

Moreover, as a presentation, A:R-8B-remainder iron (example of a comparison) and B:R-8B-(3-6) Ti-remainder iron (this invention), however R show the example of Nd.

As this drawing shows, it turns out that addition of M contributes to high coercive force-ization especially above about 10 atoms %Nd, and it contributes to improvement in maximum energy product (BH) max under by especially about 10 atoms %Nd in which low-cost-izing is possible again. Moreover, the contribution of M to the improvement in coercive force is

also large. Such an inclination shows the almost same inclination, also when other alloying elements are used.

As a cause of the above raise in coercive force, when R content is under 10 atom %, the detailed organization which made the main phase not the coercive force device that uses a stable tetragonal $R_2Fe_{14}B$ compound which is looked at by the conventional R-Fe-B magnet but the metastable $R_2Fe_{14}B$ phase to which M element dissolved to supersaturation with the high-speed quenching method becomes a cause.

So, although an alloying element M stabilizes $R_2Fe_{14}B$ phase also by low R presentations, this operation is acquired only in a high-speed quenching method, and it does not have such effectiveness at a sintered magnet.

if it expresses by $R_xM_yB_z(Fe, Co)_{1-x-y-z}$ -- $2 \leq w \leq 10$ and $5.5 \leq x \leq 10$ -- desirable -- $6 \leq x \leq 10$ and $4 \leq y \leq 12$ -- desirable -- $4 \leq y \leq 10$ -- the time - the above-mentioned operation -- effect is size. Moreover, an alloying element M generates the subphase committed as border facies for a pinning site, and can also consider the work to strengthen suddenly.

Furthermore, a part of α -Fe and other phases can exist as subphases.

Example 1 The alloy which has the presentation which becomes

$Ndx(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-z}M_yB_w$ was produced by the arc dissolution. Thin fasciation of the obtained alloy was carried out using the molten metal quenching method. Injection cooling of the molten metal alloy was carried out with argon gas pressure through the quartz nozzle in the roll surface rotated in a second in 10-80m /, and amorphous or the thin band which consists of the quality of a microcrystal was obtained.

Aging treatment was performed to this thin band among the argon gas ambient atmosphere in the 550-900-degree C temperature requirement. The acquired highest magnetic properties are shown in the 1st table.

Addition of the 1st M table shows that the high magnet of iHc and (BH) max is obtained.

第 1 表

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	1Hc (KOe)	(BH)max (MKOe)
本発明	1	7.5Nd-1.5Pr-5B-3Ti-bal Fe	9.2	15.1	16.6
本発明	2	8.5Nd-5B-3V-bal Fe	9.0	15.4	16.4
本発明	3	7.5Nd-1Pr-5B-3Cr-bal Fe	9.0	14.9	16.2
本発明	4	8Nd-1Pr-5.5B-3Ti-12Co-bal Fe	9.3	15.3	16.9
本発明	5	9Nd-0.5Pr-5.5B-3V-12Co-bal Fe	9.1	15.3	16.5
本発明	6	7.5Nd-8B-4Ti-bal Fe	8.5	9.0	15.2
本発明	7	7.5Nd-8B-5Ti-10Co-bal Fe	8.6	9.8	15.4
本発明	8	8Nd-8B-4.5Cr-bal Fe	8.0	10.0	14.3
本発明	9	7.5Nd-9B-4V-bal Fe	8.3	8.5	15.1
本発明	10	9Nd-7B-4Ti-bal Fe	9.0	12.7	15.4
本発明	11	9Nd-6.5B-3Ti-1V-bal Fe	8.7	12.5	15.3
比較例	12	8Nd-5B-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	13	8Nd-5B-15Co-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	14	9Nd-7B-bal Fe	8.9	4.4	7.5
比較例	15	8Nd-8B-bal Fe	8.9	4.5	7.5

the addition more than a kind of Table 1 to Ti, V, and Cr -- an additive-free alloy -- a high property -- ***** -- things are understood. Moreover, although 0.1-mm rust was generated in the sample of the example of a comparison when the sample of this invention and the sample (No.12-15) of the example of a comparison were left in the ambient atmosphere of 40 degrees C and 90% of humidity for 100 hours, it seldom accepted to the sample of this invention. As for this, that the sample of this invention is good also shows corrosion resistance.

Example 2 The alloy of the presentation shown in the 2nd table by the same approach as an example 1 was produced.

What carried out magnetization measurement of this sample by 18kOe(s) first using the oscillating-type magnetometer, and then was measured after pulse magnetization by 40kOe(s) was compared. Br18K/Br40k (%) shows the value.

In addition, the value of front Naka is a value of the sample which carried out pulse magnetization by 40kOe(s).

第 2 表

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGOe)	Br _{18K} / Br _{40K} (%)
本發明	1	9Nd-7B-4Ti-bal Fe	8.8	12.7	15.4	0.97
本發明	2	9Nd-7B-4Ti-10Co-bal Fe	8.8	12.0	15.5	0.98
本發明	3	9Nd-6.5B-4Cr-7Co-bal Fe	8.1	11.5	13.5	0.96
本發明	4	7.5Nd-8B-4Ti-bal Fe	8.5	9.1	15.2	0.97
本發明	5	9Nd-7B-4V-bal Fe	8.7	11.0	15.3	0.97
比較例	6	13.5Nd-6B-bal Fe	7.8	12.0	12.5	0.92
比較例	7	10.5Nd-6B-4Ti-bal Fe	8.3	13.5	13.4	0.97
比較例	8	10.5Nd-7B-4V-bal Fe	8.3	12.5	13.5	0.97

This system alloy is understood that magnetization nature is easy from the 2nd table.

Example 3 The thin band which has the presentation shown in the 3rd following table was ground to about 100 micrometers, mixed press forming was carried out to thermosetting resin, and the bond magnet with a consistency of about 6g [cc] was obtained. The result of having given and measured pulse magnetization of 40kOe(s) is shown in the 3rd table.

第 3 表

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGOe)
本發明	1	9.5Nd-7B-4Ti-bal Fe	6.8	12.0	9.4
本發明	2	9.5Nd-7B-4V-bal Fe	6.9	10.5	9.7
本發明	3	7.5Nd-8B-4Ti-bal Fe	6.8	9.1	9.0
本發明	4	9.5Nd-6.5B-4Cr-bal Fe	6.5	12.8	8.9
本發明	5	9Nd-7B-4.5Ti-10Co-bal Fe	6.9	11.8	10.0

	No.	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH)max (MGOe)
比較例	6	9.5Nd-7B-bal Fe	5.7	5.0	5.7
比較例	7	7.5Nd-8B-bal Fe	4.5	3.4	2.3
比較例	8	13.5Nd-5B-bal Fe	6.0	13.0	6.8

Moreover, the magnet of No.1-5 of this invention had the magnetization as good as 97% or more by 18kOe(s) compared with the pulse magnetization by 40kOe(s). The place which furthermore measured the temperature coefficient of iHc and Br over 20 degrees C - 100 degrees C about the

sample of No.1-5, $\frac{dB_r}{dT} = 0.08 \sim 0.11\% / ^\circ C$,

$$\frac{diH_c}{dT} = 0.34 \sim 0.40\% / ^\circ C$$

The good value was shown.

Moreover, the magnetization by 18kOe(s) of the sample of No.7 of the example of a comparison was 92%. The place which furthermore investigated Br of the example of a comparison, and the temperature characteristic (20-110 degrees C) of iHc

$$\frac{dB_r}{dT} = 0.14\% / ^\circ C, \quad \frac{diH_c}{dT} = 0.41\% / ^\circ C$$

It came out.

Example 4 The raw material was blended so that the alloy which has a presentation as shown in the 4th table might be obtained, by high-frequency heating, these raw materials were dissolved, the molten metal was blown off from the quartz nozzle on the copper roll which is rotating by peripheral-speed 40 m/sec in argon atmosphere, and the ribbon with about 20 micrometers [in thickness] and a width of face of 5mm was obtained. Subsequently, the ribbon was ground to the particle with a particle size of about 50-200 micrometers. Using the obtained powder, about 780 degrees C and processing by the hotpress first on the conditions for [welding-pressure 1,000 kg/cm²] 2 or 15 minutes were performed in argon atmosphere, and it considered as the 30phi x 30mm Plastic solid. Next, extruding of this Plastic solid was carried out at 780 degrees C so that it might become the final product configuration outer diameter of 50mm, the bore of 44mm, and 60 degrees of arc angles. The knockout ratio was extrusion pressure 8 ton/cm² in 8. The extrusion article obtained after that was cut in die length of 10mm. The obtained extrusion showed the anisotropy to radial. The magnet property was as in the 4th table.

第 4 表

No.	組成 (原子百分率)	iHc (KOe)	Br (KG)	(BH) _{max} (MGOe)
本發明	1 9Nb-8B-4Ti- bal Fe	12.9	11.5	40.0

[Effect of the Invention]

Although R, Fe, and B content are based also on an addition by adding M element by this invention as compared with M element additive-free magnet of the almost same system so that clearly from the above explanation, especially an example, the coercive force iHc of 1.5 times or more is attained. therefore, the fault that the temperature characteristic of the coercive force iHc of a R-B-Fe alloy magnet is not excellent should carry out for being -- this fault was compensated, and more than high improvement in coercive force iHc was attained, and the practical permanent magnet was offered.

Moreover, there is the description of being the magnet which was extremely excellent in the magnetization property. Furthermore, the magnet property that no content of rare earth elements R is inferiority also in less than 10% as a point which should be mentioned especially with the case of 10% or more of content of rare earth elements R is acquired. Therefore, it is low cost, and means that coercive force and a magnet with a high energy product were offered by this invention, and the meaning of this invention in the field concerned is large.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is the graph of a magnetization property,
Fig. 2 is a graph explaining the effect a rare-earth-elements content
and Ti affect a magnet property.

[Translation done.]

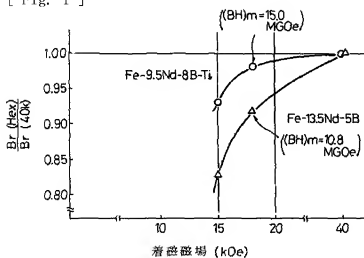
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

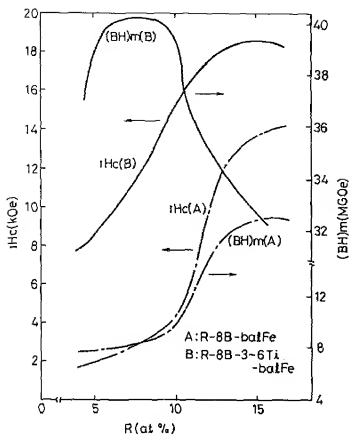
DRAWINGS

[Fig. 1]



着磁磁場と着磁率の関係

[Fig. 2]



[Translation done.]

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H
C 2 1 D 6/00			C 2 1 D 6/00	B
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/08			H 0 1 F 1/08	A

発明の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-62198	(73) 特許権者	999006698 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	昭62年(1987)3月17日	(72) 発明者	矢島 弘一 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ ィーディーケイ株式会社内
(65) 公開番号	特開平1-7501	(72) 発明者	河本 修 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ ィーディーケイ株式会社内
(43) 公開日	平成1年(1988)1月11日	(74) 代理人	弁理士 石井 隆一 合源休 審判長 小野 秀幸 審判官 三浦 均 審判官 山田 靖
(31) 優先権主張番号	特願昭61-86850		
(32) 優先日	昭61(1986)4月15日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭61-94247		
(32) 優先日	昭61(1986)4月23日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭61-111087		
(32) 優先日	昭61(1986)5月15日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 発明の名称 永久磁石およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

1. $\{R'\}_n(CaLa_{1-n})_{1-n}$,
($Fe_{1-x}Co_x$)_{1-x}...B_{1-x}M_x (但し、R' はCe、Laを除き、Yを含む希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x < 10$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 < w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$. MはTi、V、Crの少なくとも1種) からなり、微結晶相あるいは微結晶とアモルファス相との混合物からなる永久磁石。
2. リボン形態である特許請求の範囲第1項記載の永久磁石。
3. 高速急冷とその後の焼鈍により製造された特許法第1項または第2項記載の永久磁石。
4. 特許請求の範囲第1項記載の永久磁石において、前記組成および組織の粉末を圧粉した永久磁石。
5. 特許請求の範囲第1項記載の永久磁石において、前

2

- 記組成および組織のリボンを粉砕後圧粉した永久磁石。
6. はば2000Gの低磁場で95%以上着磁可能な特許請求の範囲第1項から第5項までの何れか1項に記載の永久磁石。
7. x が $6 \leq x < 10$ である特許請求の範囲第1項から第6項までの何れか1項に記載の永久磁石。
8. y が $4 \leq y \leq 12$ であり、また w が $2 \leq w \leq 10$ である特許請求の範囲第1項から第7項までの何れか1項に記載の永久磁石。
9. 保磁力 (Hc) が700G以上である特許請求の範囲第1項から第8項までの何れか1項に記載の永久磁石。
10. ボンド磁石以外の磁石であって、最大エネルギー積 (BH)_{max}が50MGOeを超える特許請求の範囲第7項記載の永久磁石。
11. $\{R'\}_n(CaLa_{1-n})_{1-n}$,

3

($\text{Fe}_{x-1}\text{Co}_x$)_{0.0001 \dots 0.9999}, B, M₁ (但し、R' はCe, Laを除き、Yを含む希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x < 10$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 < w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, MはTi, V, Crの少なくとも1種) からなり、微結晶相あるいは微結晶とアモルファス相との複相からなる粉末をボンド造石とした永久磁石。

12. (R', ($\text{Ce}_{x-1}\text{La}_x$))_{0.0001 \dots 0.9999},

($\text{Fe}_{x-1}\text{Co}_x$)_{0.0001 \dots 0.9999}, B, M₁ (但し、R' はCe, Laを除き、Yを含む希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x < 10$, $2 \leq y < 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 < w \leq 10$, $0.80 \leq a \leq 1.00$, $0 \leq b \leq 1$, MはTi, V, Crの少なくとも1種) からなる合金溶湯を高速急冷法に300〜900°Cの温度範囲にて焼鈍する永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

この発明は各種電気機器等に使用される高性能磁石、特に希土類元素を含む合金系の急冷磁石およびその製法に関し、Fe-R-B系(RはYを含む希土類元素である、以下同じ)およびFe-Co-R-B系の合金溶湯を急冷凝固させることによって優れた磁石特性を有する磁石としさらに急冷凝固後の磁石を特定条件下で焼鈍することによって、均質で安定な磁石性能を得るものである。

なお、本明細書において、RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種、R'は特許請求の範囲の通り、Ce, Laを除き、RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種を示す。

【従来の技術】

高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積として、32MJ/m³のものが量産されているが、Sm, Coは原料価格が高いという欠点を有する。希土類の中で原子量の小さい希土類元素、たとえばセリウムやプラセオジム、ネオジムはサマリウムよりも豊富にあり、価格が安い。又Feは安価である。

そこで、近年Nd-Fe-B系磁石が開発され、特開昭59-46008号公報では、焼結磁石が、また特開昭60-9852号公報では、高速急冷法によるものが述べられている。

焼結法による磁石では、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセスを適用出来るものの、融けしにくいNd-Fe系合金インゴットを2〜10μm程度に微粉化する工程を有するため、取り扱いが難しい点と、あるいは粉末冶金プロセスは工程数が多い(溶解→铸造→インゴット製粉→微粉砕→プレス→焼結→磁石)ため安価な原料を用いるという特徴を生かせない面があった。

一方高速急冷法による磁石では工程が簡素化され(溶解→高速急冷→粗粉砕→冷間プレス(温間プレス)→磁石)かつ微粉化工程を必要としないという利点がある。しかしながら、高速急冷法による磁石を工業材料となすためには一種の高保磁力化、高エネルギー積化、低コスト化および希磁特性の改良等が望まれていた。

希土類-鉄-ホウ素永久磁石の諸特性の中で保磁力は

4

温度に敏感であり、希土類コバルト永久磁石の保磁力(1Hk)の温度係数が0.15%/°Cであるのに対して、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料の保磁力(1Hk)の温度係数は0.6〜0.7%/°Cと4倍以上高いという問題点があった。したがって、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は温度上昇に伴って減退する危険が大きく、電気回路上での限定された設計を余儀なくされていた。さらには、例えば、熱帯で使用する自動車のエンジンルーム内の部品用永久磁石としては使用不可能であった。希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は保磁力の温度係数が大きいところに実用上の問題があることは従来より知られており、保磁力の絶対値が大きい磁石の出現が望まれていた(日経ニューマテリアル、1985、4-28 (No. 9) 第80頁)。

R-B-Fe合金に液体急冷法により高い保磁力1Hkとエネルギー積を具備させることを提案する特開昭60-9852号公報の組成は、希土類元素R (Nd, Pr) = 10%以上、B = 0.5〜10%、残部Feからなるものが特許請求の範囲に記載されている。従来R-B-Fe合金の優れた磁石特性はNd, Fe, B相化合物によるものと説明されていた。そのため磁石特性を改良するための多くの提案(特開昭59-0791、57-141901号公報)はこの化合物に該当する組成の近傍、すなわち、R = 12〜17%、B = 5〜8%の範囲の合金の実験に基づいている。希土類元素は高価であるため、その含有量を低下させることが望まれるが、希土類元素の含有量が12%未満になると、保磁力1Hkが急激に劣化するという問題があり特開昭60-9852号ではR = 10%となると1Hkは6kOe以下になる事が示されている。すなわち、R-B-Fe系合金において希土類元素の含有量が12%未満になると、保磁力1Hkが劣化すると、事実があったのであるが、かかる組成範囲において保磁力1Hkの劣化を防止するよう組成ならびに焼結を設計する方法は従来知られていなかった。

焼結法と高速急冷法においては、基本的にNd, Fe, B化合物を用いているが、応用物理第55巻、第2号(1986)頁12に示される如く、上記磁石は単なる製法の違いだけでなく両磁石は合金組織と保磁力発生機構の観点から全く異なったタイプの磁石である。一方高速急冷法は結晶粒径が約10μmであり、従来のSm-Co系磁石で言えば、逆磁区の核発生が保磁力を供するSmCo₂逆磁石のようなニュークリエーション型であり、一方高速急冷磁石は0.01〜1μmの繊維状干渉アモルファス相が取り囲んだ極めて微細な組織により逆磁のピン止めが保磁力を決定するSm₂Co₇型磁石のようなピンニング型磁石である。それゆえ、特性向上のための両磁石へのアプローチの考え方としては保磁力発生機構が十分異なる事を考慮して検討する必要がある。

【問題点を解決するための手段】

本発明は平衡相とともに、非平衡相を比較的容易に作製可能である高速急冷法に着目し、Fe (Co) - R - B系に対して種々の元素を添加することを検討した結果、T

5

1, V, Crの添加により、R含有量が10原子%未満の組成領域で、等方性であっても高圧、高エネルギー荷重を示し、表用に適した高性能磁石を提供しうる事を発見したものである。この発明は高速急冷法で得られるものである。焼結法においては実現出来ないものである。

さらに、本発明はTi, V, Cr等の添加元素を用い、高速急冷することにより著述特性および耐腐食性が良好な磁石合金を提供するものである。またこの発明はその磁石の性能をさらに安定に得るための方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、 $\{R', (Ca, La, \dots), \dots\}$,
 $(Fe, \dots, Co)_{100-x-y-z-w-v}$, B, M, (但し、R'はCa, Laを除き、Yを含む希土類元素の少なくとも1種、 $5.5 \leq x \leq 10$, $2 \leq y \leq 15$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 < w \leq 10$, $0.8 \text{ 〇} \leq a \leq 1.03$, $0 \leq b \leq 1$, MはTi, V, Crの少なくとも1種) かならず、微結晶相あるいは微結晶とアモルファス相との複相からなる永久磁石にある。

本発明の磁石は、前記の組成のFe-R-BおよびFe-Cr-R-Bからなる系の合金溶湯を急冷する液体急冷法によって高速で冷却凝固させたものである。この液体急冷法は、水冷等により冷却された金属製の回転体の表面に、ノズルから溶湯を射出して高速で急冷凝固させ、リボン状の材料を得る方法であり、ディスク法、単ロール法(片ロール法)、双ロール法等があるが、この発明の場合には片ロール法、すなわち1個の回転ロールの周面に溶湯を射出する方法が最も適当である。片ロール法でこの発明の磁石を得る場合、水冷回転ロールの周速度は、 $2m/sec \sim 100m/sec$ の範囲内とすることが望ましい。その理由は、ロール周速度が $2m/sec$ 未満の場合および $100m/sec$ を超える場合のいずれにおいても保磁力 H_k が低くなるからである。高保磁力、高エネルギー荷重を得るためにはロール周速度を $5 \sim 40m/sec$ とする事が望ましい。このようにロール周速度 $2 \sim 100m/sec$ にて片ロール法で前記組成の合金溶湯を急冷凝固させることによって、保磁力 H_k が約20000 Oeまで、磁化 σ が $65 \sim 150emu/gr$ の磁石が得られる。このように溶湯から直接急冷凝固させれば、非晶質もしくは極めて微細な結晶質の組織が得られ、その結果上述のように磁石特性が優れた磁石が得られるのである。

急冷時の組織は急冷条件により異なるが、アモルファスあるいは微結晶又はその混合組織からなるが、焼結により、その微結晶又はアモルファスと微結晶からなる組織およびサイズをさらにコントロール出来、より高い高特性が得られる。微結晶相としては、少なくとも50%以上が、 $0.01 \sim 3 \mu m$ 未満好ましくは、 $0.01 \sim 1 \mu m$ 未満の範囲内の大きさである時、高特性が得られる。アモルファス相を含まない組織からなる時高特性が得られる。

液体急冷法によって急冷凝固した磁石を、不活性雰囲気もしくは真空中において $300 \sim 900^\circ C$ の温度範囲にて、 $0.001 \sim 50$ 時間焼鈍する。このような焼鈍熱処理を施す

6

ことによって、この発明で対象とする成分の急冷磁石では、急冷条件によって諸特性が敏感でなくなり、安定した特性が容易に得られる。ここで焼鈍温度は、 $300^\circ C$ 未満では焼鈍の効果はなく、 $900^\circ C$ を超える場合には、保磁力 H_k が急激に低下する。また焼鈍時間が0.001時間未満では焼鈍の効果はなく、50時間を超えてもそれ以上特性は向上せず、経済的に不利となるだけである。したがって焼鈍条件は前述のように規定した。また、上記焼鈍中に、溶湯中処理を行うことにより磁石特性を向上させることができる。なお、Cr添加系Fe磁石合金は γ -Feの存在領域がTi, V添加系より低溫に存在し、高特性を得るための熱処理では、熱処理炉内の精度の良い温度制御を必要とする。得られたリボン状の磁石を、好ましくは $30 \sim 500 \mu m$ の粒径に粉砕して、冷間プレス又は真空プレスする事により高密度のバルク磁石となす事が出来る。

さらに本発明に係る永久磁石は、液体急冷法の他に粉末結合法、すなわち液体急冷法により得たリボンまたは粉末を必要ならばさらに焼鈍処理および粉砕し、次に

20 樹脂等で結合してボンデッド磁石とする事が出来る。従来の高速急冷法により得られたリボン状の磁石あるいは、それを粉砕後バルク体とした磁石およびボンデッド磁石は特開第59-211549号公報に示される如く知られている。しかし従来の磁石はJ.A.P. (10), vol 15 (1986) 3685頁に示される如く短距離化まで著進させるためには、 $40kOe$ 以上 $110kOe$ にもおよびる著進磁場が必要であり、通常の電磁石である $15 \sim 20kOe$ で著進可能な磁石が望まれていた。本発明におけるTi, V等を含有させた磁石合金は図1に示す如く $15 \sim 20kOe$ で十分著進可能であるという利点を有し、そのため $15 \sim 20kOe$ での著進後の特性は大市に改良される。

なお、図中、Fe-13, 50a-50bは従来の磁石の例、Fe-9, 50a-88-47aは本発明の磁石の例。横軸は著進磁場(kOe)、縦軸はBr (Hex) である著進磁場における残留磁化に對するBr (49k) $\sim 40kOe$ の著進磁場に対する残留磁化の比率である。

次にこの発明における成分限定理由について説明すると、希土類元素の量 x の値が、5.5未満では保磁力 H_k が低下する傾向があり、 x の値が20を超えれば磁化の値が小さくなる。又CeとLaの添加量の合計が20%を超えて添加されると最大エネルギー積が低下するので、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ とした。又SmとMnも、異方性化定数を低下させるので x の20%以下に抑えた方が好ましい。Bの量 y の値は、2未満では保磁力 H_k が小さく、1%以上ではBrが低下する。CoでFeを置換することで、磁気性能が改善かつキューリー温度も改良されるが、磁気性は $2 \sim 0.7$ を超える保磁力の低下をまねく。

Ti, V, Crの少なくとも1種のM元素の量 w が10を超えるると磁化の急激な減少をまねく。また H_k の増加のためには、1以上の w が好ましく、耐腐食性を上昇させるため

には0.5以上、より好ましくは1以上が良好である。M元素を2種以上複合添加すると、単独添加の場合よりも保磁力Hc向上効果が大い。なお複合添加の場合の添加量上限は10%である。

Bの50%以下をSi、C、Ga、Al、P、N、Ce、S等で置換してもB単独と同様な効果を得る。

yは2～15未満の範囲、zは0～0.7の範囲、wは0を含まず～10の範囲とする必要がある。なお、高保磁力を得るための好ましい領域としてxは12～20より好ましくは12～15、yは2～15未満、より好ましくは4～12さらに好ましくは4～10、zは0～0.7より好ましくは0～0.6、wは0.1～10より好ましくは2～10の範囲である。

又等方性で高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは12未満より好ましくは、10未満、yは2～15未満より好ましくは4～12、さらに好ましくは4～10の範囲、zは0～0.7より好ましくは0～0.6、wは0を含まず～10より好ましくは2～10の範囲である。

又等方性で著特性が良く高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは6～10未満、yは2～15未満より好ましくは4～12さらに好ましくは4～10の範囲、zは0～0.7より好ましくは0～0.6、wは0を含まず～10より好ましくは、2～10の範囲である。

又異方性で高エネルギー積を得るための好ましい領域はxは6～12より好ましくは6～10未満、yは2～15未満より好ましくは4～12さらに好ましくは4～10、zは0～0.7より好ましくは0～0.6、wは0を含まず～10より好ましくは2～10の範囲である。

【作用】

第2図にM添加の作用を示す。図には実施例1に示すような方法で得られたリボン薄帯の保磁力Hcおよび実施例2で示すようなホットプレス法で得られた最大エネルギー積(BH)maxを示す。

また、組成としては、A:R-88-残部鉄(比較例)およびB:R-88-(3～6)Ti-残部鉄(本発明)、但しRはNdの例を示す。

この図からわかるように、Mの添加は約10原子%Nd以上では特に高保磁力化に寄与した低コスト化が可能な約10原子%Nd未満では特に最大エネルギー積(BH)maxの向上に寄与する事がわかる。またMは保磁力向上に対する寄与も大きい。このような傾向は他の添加元素を用いた場合もほぼ同様な傾向を示す。

上述のような高保磁力化の原因としては、R含有量が10原子%未満の場合は従来のR-Fe-B磁石に見られるような安定な正方晶R₂Fe₁₄B化合物を使用する保磁力機構ではなく、高速急冷法により過飽和にM元素が固溶した事安定なR₂Fe₁₄B相を主相とした微細組織が原因となる。

それゆえ、添加元素Mは低R組成でもR₂Fe₁₄B相を安定化するが、この作用は高速急冷法においてのみ得ら

れるものであり、焼結磁石ではこのような効果はない。

R₁M₂B、(Fe₂Co)1......で表すすれば、2≤w≤10、5.5≤x<10好ましくは6≤x<10、4≤y≤12好ましくは4≤y≤10なる時上記作用の影響が大である。又、添加元素Mはピンニングサイトのための境界相として微く副相を生成し、強化する働きをもつと考えられる。さらに、α-Feおよび他の相も一部副相として存在することができる。

表緒例1

10 Nd₂(Fe₂Co)₁......B₂M₂なる組成を有する合金をアーク溶解により作製した。得られた合金を溶湯急冷法を用いた薄帯化した。10～80℃/秒で回転するローラ表面に石英ノズルを介して溶湯合金をアルゴンガス圧で射出冷却して非晶質あるいは微結晶質から成る薄帯を得た。

この薄帯にアルゴンガス雰囲気中550～900℃の温度範囲で時効処理を施した。得られた最良の磁気特性を第1表に示す。

第1表より、Mの添加により、Hcと(BH)maxの高い磁石が得られることがわかる。

第1表

	Na	組成 (原子百分率)	Br (KG)	Hc (KG/G)	(BH)max (MG/G)
本発明	1	7.5Nd-1.5Pr-5B-3Ti-bal Fe	9.2	15.1	16.6
本発明	2	8.5Nd-2B-3V-bal Fe	9.0	15.4	18.4
本発明	3	7.5Nd-1Pr-5B-3Cr-bal Fe	9.0	14.9	16.2
本発明	4	8Nd-1Pr-5.5B-3Ti-12Co-bal Fe	9.3	15.3	18.9
本発明	5	8Nd-0.5Pr-5.5B-3V-12Co-bal Fe	9.1	15.3	18.5
本発明	6	7.5Nd-2B-3Ti-bal Fe	8.5	9.9	15.2
本発明	7	7.5Nd-8B-5Ti-10Co-bal Fe	8.6	9.8	15.4
本発明	8	8Nd-8B-4.5Cr-bal Fe	8.0	10.0	14.3
本発明	9	7.5Nd-2B-4V-bal Fe	8.3	8.5	15.1
本発明	10	9Nd-7B-4Ti-bal Fe	9.0	12.7	15.4
本発明	11	8Nd-8.5B-3Ti-1V-bal Fe	8.7	12.5	15.3
比較例	12	8Nd-5B-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	13	8Nd-5B-15Co-bal Fe	9.0	4.7	8.0
比較例	14	8Nd-7B-bal Fe	8.9	4.4	7.5
比較例	15	8Nd-8B-bal Fe	8.9	4.5	7.5

表1から、Ti、V、Crの一種以上の添加により無添加合金より高特性が得られることがわかる。また、本発明の

試料と比較例の試料 (No. 12~15) を 40℃、90% の湿度の雰囲気中で 10 時間放置したところ、比較例の試料には、0.1~1mm の錆が発生したが、本発明の試料にはあまり認められなかった。これより本発明の試料は耐食性も良好であることがわかる。

実施例 2

実施例 1 と同様な方法で第 2 表に示す組成の合金を作本

第 2 表

	Na	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MG0e)	Br _{180e} /Br _{400e} (%)
本発明	1	9Ni-7B-4Ti-bal Fe	8.8	12.7	15.4	0.97
本発明	2	9Ni-7B-4Ti-10Co-bal Fe	8.8	12.0	15.5	0.98
本発明	3	9Ni-8.5B-4Cr-7Co-bal Fe	8.1	11.5	13.5	0.98
本発明	4	7.5Ni-8B-4Ti-bal Fe	8.5	9.1	15.2	0.97
本発明	5	9Ni-7B-4V-bal Fe	8.7	11.0	15.3	0.97
比較例	6	13.5Ni-8B-bal Fe	7.8	12.0	12.5	0.92
比較例	7	10.5Ni-8B-4Ti-bal Fe	8.3	13.5	13.4	0.97
比較例	8	10.5Ni-7B-4V-bal Fe	8.3	12.5	13.5	0.97

第 2 表より本系合金は著磁性が容易であることがわかる。

実施例 3

下記の第 3 表に示される組成を有する薄帯を約 100 μm に粉砕し熱硬化性樹脂と混合プレス成形し、密度約 6g/cc のボンダ磁石を得た。40KOe のパルス着磁を施し測定した結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	Na	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MG0e)
本発明	1	9.5Ni-7B-4Ti-bal Fe	8.8	12.0	9.4
本発明	2	9.5Ni-7B-4V-bal Fe	8.9	10.5	8.7
本発明	3	7.5Ni-8B-4Ti-bal Fe	8.8	9.1	9.0
本発明	4	9.5Ni-8.5B-4Cr-bal Fe	6.5	12.8	8.9
本発明	5	9Ni-7B-4.5Ti-10Co-bal Fe	6.9	11.8	10.0

※

$$\frac{dB_r}{dT} = 0.08 \sim 0.11 \% / ^\circ \text{C},$$

$$\frac{dH_c}{dT} = 0.34 \sim 0.40 \% / ^\circ \text{C}$$

と良好な値を示した。

又比較例の No. 7 の試料の 18KOe での着磁は 92% であつた *

$$\frac{dB_r}{dT} = 0.14 \% / ^\circ \text{C}, \quad \frac{dH_c}{dT} = 0.41 \% / ^\circ \text{C}$$

であった。

* 製した。

この試料を振動式磁化計を用い、まず 18KOe で着磁測定し、次に 40KOe でパルス着磁後測定したものを比較した。その値を Br_{180e}/Br_{400e} (%) で示す。

なお、表中の値は 40KOe でパルス着磁した試料の値である。

表

	Na	組成 (原子百分率)	Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) _{max} (MG0e)
比較例	6	9.5Ni-7B-bal Fe	5.7	5.0	5.7
比較例	7	7.5Ni-8B-bal Fe	4.5	3.4	2.3
比較例	8	13.5Ni-8B-bal Fe	6.0	13.0	6.8

又本発明の No. 1~5 の磁石は 18KOe での着磁が 40KOe でのパルス着磁と比べ 97% 以上と良好であった。さらに No. 1~5 の試料について Hc および Br の温度係数を 20℃~100℃ にわたって測定したところ、

30

★た。さらに比較例の Br, Hc の温度特性 (20~110℃) を調べたところ

第4表に示すような組成を有する合金が得られるように原料を配合し、高周波加熱によってこれらの原料を溶解し、アルゴン雰囲気中にて周速40m/secで回転している銅ロールに石英ノズルから溶湯を噴出し厚さ約20μm、幅5mmのリボンを得た。次いでリボンを50〜200μm程度の粒径の粒状に粉砕した。得られた粉末を用いて、アルゴン雰囲気にて約780°C、加圧力1,000kg/cm²、15分間の条件で第1次のホットプレスによる加工を行なって30φ×30mmの成形体とした。次にこの成形体を最終製品形状外径50mm、内径49mm、アーク角60°になるように780°Cで押し出し加工した。押し出し比は8で押出圧8ton/cm²であった。その後得られた押し出し品を長さ10mmに切断した。得られた押出品は半径方向に異方性を示した。磁石特性は第4表のとおりであった。

第 4 表

	Na	組成 (原子百分率)	μ _{ic} (kOe)	Br (kG)	(B _H) _{max} (kOe)
本発明	1	90Ni-83-4Ti- bal Fe	12.9	11.5	40.0

【発明の効果】

* 以上の説明、特に実施例から明らかなように、本発明により、M元素を添加することにより、R、Fe、B含有量がほぼ同一の系のM元素無添加磁石と比較して、添加量にもよるが、1.5倍以上の保磁力μ_{ic}が達成される。よって、R-B-Fe合金磁石の保磁力μ_{ic}の温度特性が優れないという欠点があるにせよ、かかる欠点を補って余りある高い保磁力μ_{ic}向上が達成され、そして実用性ある永久磁石が提供された。

また極めて著磁特性に優れた磁石であるという特徴がある。

さらに、特筆すべき点として、希土類元素Rの含有量が10%未満においても、希土類元素Rの含有10%以上の場合と遜色ない磁石特性が得られる。よって、本発明により、低コストでありかつ保磁力およびエネルギー積の高い磁石が提供されたこととなり、当該分野における本発明の意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

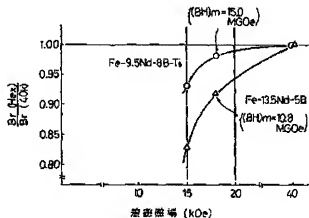
第1図は著磁特性のグラフ。

第2図は希土類元素含有量およびTiが磁石特性に及ぼす

20 影響を説明するグラフである。

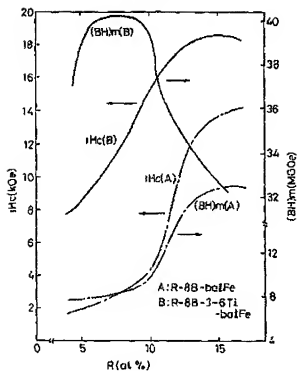
*

【第1図】



希土類元素含有量と希土類元素の関係

【第2図】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願昭62-23509

(32)優先日 昭62(1987)2月5日

(33)優先権主張国 日本(JP)

審判番号 平7-23656

(72)発明者 米山 哲人
東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ
ィーディーケイ株式会社内

(56)参考文献 特開 昭60-9852(JP, A)

特開 昭61-174364(JP, A)

特開 昭60-254708(JP, A)